






Process for the production of urea

Patent number: DE1468207
Publication date: 1968-11-28
Inventor: ZARDI UMBERTO
Applicant: MONTEDISON SPA
Classification:
- international: C05C9/00; C07C273/04; C05C9/00; C07C273/00;
- european: C05C9/00; C07C273/04
Application number: DE19621468207 19620324
Priority number(s): IT19610005609 19610329

Also published as:

 NL276149 (A)
 GB987500 (A)
 CH433244 (A)
 BE615692 (A)
 SE333727 (B)

Report a data error here

Abstract not available for DE1468207

Abstract of corresponding document: **GB987500**

Urea is made by a process, in which gases containing excess ammonia, with respect to carbon dioxide, and carbon dioxide are reacted together with recycled gases, as hereinafter explained under ammonium carbamate forming conditions, the resulting product is subjected to urea synthesis conditions, the crude urea containing product is expanded and separated into ammonia-rich gas which is recycled to the urea synthesis zone and/or recovered as a comparatively pure gas, and a carbamate-containing urea solution which is further expanded and separated into a gaseous product which is recycled to the carbamate formation zone, and a carbamate-containing urea solution which is again expanded, decomposed, and separated into a gaseous product which is recycled to the carbamate formation zone and a urea rich aqueous solution. Especially useful starting mixtures of ammonia and carbon dioxide are those obtained from the production of melamine from urea. Two examples are described with reference to a flow sheet, in which the detailed compositions of the various streams in the system are included.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑤

Int. Cl.:

C 07 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑥

Deutsche Kl.: 12 o - 17/03

⑦

⑧

⑨

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 1 468 207

Aktenzeichen: P 14 68 207.6 (M 52 256)

Anmeldetag: 24. März 1962

Offenlegungstag: 28. November 1968

Ausstellungspriorität: —

⑫

Unionspriorität

⑬

Datum: 29. März 1961

⑭

Land: Italien

⑮

Aktenzeichen: 5609

⑯

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Harnstoff

⑰

Zusatz zu: —

⑱

Ausscheidung aus: —

⑲

Anmelder: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand (Italien)

Vertreter: Reitstötter, Prof. Dr. Dr. Josef; Bünte, Dr. Wolfram; 8000 München

⑳

Als Erfinder benannt: Zardi, Umberto, Mailand (Italien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl I S. 960): 19. 2. 1968

DT 1468207

München, den 13. März 1962
M/6106

Verfahren zur Herstellung von Harnstoff

Es ist bekannt, dass bei einigen technischen Verfahren, z.B. bei der Melaminherstellung aus Harnstoff, kohlendioxidhaltige Ammoniakdämpfe, die ausserdem Wasser enthalten können, anfallen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung solcher Dämpfe zur Herstellung von Harnstoff.

Obwohl die Verwertung solcher Dämpfe für die Harnstoffherzeugung interessant ist, wenn sie in beträchtlicher Menge und in einem Gewichtsverhältnis, das nahe dem stöchiometrischen Wert liegt, anfallen, entstehen doch ernstliche Schwierigkeiten, wenn nach bekannten oder naheliegenden Verfahren gearbeitet wird.

Die Wege, welche nach dem Stand der Technik geboten werden, um die genannte Verwertung zu verwirklichen, können folgendermassen umrissen werden:

- A) Eine selektive Trennung der Gase, welche getrennt der Harnstoffsynthese zugeführt werden, durch vorhergehende Verflüssigung des Ammoniaks und nachfolgendes Abpumpen und Komprimieren des CO_2 . Diese Methode erfordert eine kostspielige Trennungsanlage und bedingt einen beträchtlichen Energieverbrauch.

B) Direkte Einführung der vorher komprimierten Dämpfe in die Reaktionssäule; dieses Verfahren, welches schon zur Verwertung von Restgasen bei einigen Verfahren der Harnstofferzeugung zur Anwendung gelangte, erwies sich als überaus technisch schwierig wegen der Bildung von Ammoniumcarbamat in den Kompressionsapparaturen, die eine besonders komplizierte und kostspielige Anlage erfordern und ausserdem am Nachteil einer schwierigen Bedienung leiden.

C) Verflüssigung der Dämpfe und direkte Überführung der so erhaltenen Lösung in den Reaktor; diese Methode weist den grundlegenden Nachteil auf, dass dabei in den Dämpfen eine Wassermenge erforderlich ist, die genügt, dass Carbamatlösungen mit ziemlich niedriger Kristallisationstemperatur gebildet werden, um die Abscheidung daraus praktisch durchführbar zu machen, ohne dabei mit Kristallisationserscheinungen kämpfen zu müssen; während andererseits der Wassergehalt der Dämpfe die Konversion im Harnstoff-Synthesereaktor beeinträchtigt.

Die vorliegende Erfindung begegnet den genannten Schwierigkeiten der vorstehend unter Punkt A), B) und C) angeführten Verfahren, indem sie ein Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Ammoniakdämpfen vorschlägt, die Kohlendioxyd und gelegentlich Wasser enthalten, z.B. aus Dämpfen, welche aus der Erzeugung von Melamin aus Harnstoff stammen, welches darin besteht, dass diese Ammoniakdämpfe in eine Misch- und Absorptionsvorrichtung eingeführt werden, worin sie zusammen mit Wasser enthaltenden Ammoniakrestdämpfen absorbiert werden. Sie stammen aus der Destillation der Abläufe der Harnstoffsynthese und werden mit im Hinblick auf

das $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnis kontrollierter Fördermenge in den Kreislauf zurückgeführt; die so in dieser Misch- und Absorptionsvorrichtung erhaltene Lösung wird dann in die genannte Säule gepumpt.

Dieses Verfahren bildet eine entschiedene Verbesserung der bekannten Methoden. Die bekannten Verfahren gehen von flüssigem Ammoniak und Kohlendioxydgas als Rohstoffe aus, mit verschiedenen NH_3/CO_2 -Verhältnissen und Wassermengen am Eintritt in den Reaktor.

Durch das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung wird es möglich, zur Harnstofferzeugung kohlendioxydhältige Ammoniakdämpfe zu verwerten. Im besonderen ist es auch möglich, dass kein Wasser vorhanden ist, was einen grossen Vorteil im Hinblick auf die Harnstoffausbeuten darstellt.

Falls das NH_3/CO_2 -Verhältnis höher ist, als der stöchiometrische Wert, welcher für die Harnstoffsynthese erforderlich ist, besteht überhaupt keine Notwendigkeit, den Reaktor mit frischen Reaktionsteilnehmern zu beschicken, (d.h. CO_2 bzw. NH_3). Überschüssiger NH_3 wird als reines Gas wiedergewonnen.

Wenn das NH_3/CO_2 -Verhältnis niedriger als der stöchiometrische Wert ist, kann Zugabe von frischem Ammoniak - entweder in den Reaktor oder in den Mischer - erforderlich werden, bis das gewünschte Verhältnis erreicht ist.

Wie vorstehend ausgeführt, werden in dem erfindungsgemässen Verfahren die kohlendioxydhältigen Ammoniakdämpfe in einen Mischabsorptionsapparat geleitet, worin die Absorption gemeinsam mit den aus der Harnstoffsynthese zurückgeführten Ammoniakrestdämpfen

durchgeführt wird.

Die Rücklaufgeschwindigkeit der wasserhaltigen wieder zugeführten Ammoniakrestdämpfe kann zweckmässig variiert werden, um eine Lösung zu erhalten, welche für die Harnstoffsynthese geeignet ist, d.h. mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen, die die höchste Umsetzung ergeben, wobei den Schwierigkeiten durch Auskristallisieren des Ammoniumcarbamats (Verstopfungsgefahr) aus dem Wege gegangen wird.

Die im Misch-absorptionsapparat erhaltene Lösung wird dann ohne Wasserzusatz, der für die Umsetzung nachteilig wäre, in den Reaktor gepumpt. Wenn der Ammoniakgehalt der Ausgangsgase höher ist, als der stöchiometrisch für die Harnstoffsynthese benötigte, wird die den Reaktor verlassende Harnstofflösung auf einen geeigneten Druck entspannt, um den überschüssigen Ammoniak zu entfernen. Die Harnstofflösung wird nachfolgend mit Dampf in einem Austauscher (erster Erhitzer oder Verdampfer) erhitzt, wobei unter mittlerem Druck gearbeitet wird und die aus der Zersetzung des darin enthaltenen (in einem ersten Abscheider abgetrennten) Ammoniumcarbamats herstammenden Ammoniakdämpfe werden dem Misch-absorptionsapparat wieder zugeführt.

Die so erhaltene Harnstofflösung, welche noch Anteile von nicht reagiert habendem Carbamat enthält, wird in einen zweiten Abscheider (zweiter Erhitzer oder Verdampfer) geleitet, der unter nahezu atmosphärischem Druck arbeitet, um die vollständige Zersetzung des Carbamats zu erreichen. Ammoniakdämpfe, welche dabei frei werden, können entweder kondensiert und zusammen mit der vom Mischabsorptionsapparat kommenden Lösung wieder dem Reaktor oder

aber einer anderen Verwertung zugeführt werden.

Wenn andererseits der Ammoniakgehalt der Ausgangsgase niedriger als der stöchiometrische Wert ist, muss, wie schon angeführt, ein Ammoniakzusatz entweder im Mischabsorptionsapparat oder direkt im Reaktor vorgesehen werden, bis wenigstens das für die Harnstoffsynthese erforderliche stöchiometrische Verhältnis erreicht ist.

Die Erfindung wird nachstehend durch ziffernmässige Daten besser erläutert - sei es durch Angabe von Grenzwerten von Temperatur und Druck, sei es durch Anführung von Beispielen der Zusammensetzung unter Bezugnahme auf die beigelegten Zeichnungen, worin Fig. 1 einen Übersichtsplan und Fig. 2 ein Wirkungsschema des Verfahrens und Kreislaufes gemäss der vorliegenden Erfindung darstellt.

In Fig. 1 bezeichnet I den Mischabsorptionsapparat (mit 1 in Fig. 2 bezeichnet), II bedeutet den Reaktor (Autoklav) der Harnstoffsynthese (bezeichnet mit 2 in Fig. 2); III bezeichnet den Mitteldruckdestillierabscheider ("erster Destillierabscheider", dargestellt in Fig. 2 durch den Austauscher oder Erhitzer oder Destillator 3d und den Abscheider 3s); IV bezeichnet den Niederdruckdestillierabscheider ("zweiter Destillierabscheider", dargestellt in Fig. 2 durch den Austauscher oder Erhitzer oder Destillator 4d und den Abscheider 4s); und V bezeichnet eine Niederdruckabsorptionsvorrichtung (bezeichnet mit 5 in Fig. 2).

In den genannten Stufen herrschen die folgenden Drucke und Temperaturen:

Stufe	Druck ata	Temperatur °C
I	10 - 50	35 - 120
II	170 - 250	160 - 250
III	10 - 50	100 - 150
IV	1 - 10	20 - 130
V	1 - 10	20 - 80

Zwei Beispiele werden angeführt. In Beispiel 1 werden CO_2 -hältige wasserfreie Ammoniakdämpfe verwendet. Die Kristallisationstemperatur der zugeführten Mischung ist 115°C . Durch Vermischen dieser Dämpfe mit rückgeführten Dämpfen der Harnstoffsynthese wird eine Mischung erhalten, deren Kristallisationstemperatur auf 75°C erniedrigt ist. In Beispiel 2 werden CO_2 und Wasser enthaltende Ammoniakdämpfe verwendet. In diesem Fall wird die Kristallisationstemperatur auf 72°C erniedrigt.

Beispiel 1

Dämpfe (v_a) mit 25 ata und folgender Zusammensetzung:

NH_3 1196 kg/h (62 %)

CO_2 734 kg/h (38 %)

werden direkt in den Mischabsorptionsapparat (I, Fig. 1; 1 Fig. 2) eingeleitet, wo sie sich mit den rückgeführten Dämpfen mischen, die aus den beiden Stufen (bei mittlerem und niedrigem Druck) der Zersetzung und Abscheidung des Carbamats aus der erzeugten Harnstofflösung stammen.

Die Carbamatlösung, welche durch Absorption der genannten Dämpfe und der rückgeführten Dämpfe aus der Harnstoffsynthese durch Abkühlung im Wärmeaustauscher 1' erhalten wurde und welche die folgende Zusammensetzung hat (m_c):

NH_3	1780 kg/h (47,4 %)
CO_2	1220 kg/h (32,6 %)
H_2O	750 kg/h (20 %)

kann so bei 85°C gehalten werden, ohne dass die Gefahr einer Kristallisation besteht; ihr Dampfdruck ist bei 85°C 18 ata.

Die Carbamatlösung wird dann zum Synthesereaktor (II, Fig. 1; 2, Fig. 2) gepumpt (Pumpe p_1). Die Harnstofflösung u_1 , welche den Synthesereaktor mit folgender Zusammensetzung:

Harnstoff	1000 kg/h (21,4 %)
NH_3	2144 kg/h (45,8 %)
CO_2	486 kg/h (10,4 %)
H_2O	1050 kg/h (22,4 %)

verlässt, wird auf einen passenden Druck (10 - 50 ata) expandiert (in e_1), um die Trennung des überschüssigen Ammoniaks (in s_a) zu bewirken, welcher teilweise in den Synthesereaktor rückgeführt wird (a_r , verflüssigt in f und gepumpt mittels Pumpe p_2).

Die Harnstofflösung u_2 , welche das unzersetzte Carbamat enthält, wird dann, nach Expansion in e_2 , einem Wärmeaustauscher 3d und einem darauffolgenden Abscheider 3s, der unter mittlerem Druck arbeitet (10 - 50 ata, Stufe III, Fig. 1) zugeführt, wo sie zerlegt und die Hauptmenge Carbamat abgeschieden wird. Dieses Carbamat im Dampfzustand $NH_3 + CO_2 + H_2O$ (r_{mp}), Zusammensetzung:

NH_3	330 kg/h (33,2 %)
CO_2	290 kg/h (29,1 %)
H_2O	375 kg/h (37,7 %)

wird in den Mischabsorptionsapparat rückgeführt. Die in der Harnstofflösung u_3 (mit der Zusammensetzung:

Harnstoff	1000 kg/h (47,1 %)
NH_3	254 kg/h (11,9 %)
CO_2	196 kg/h (9,2 %)
H_2O	675 kg/h (31,8 %)

und welche in e_3 expandieren kann) enthaltene Restemenge Carbamat wird zersetzt und in einer weiteren Stufe abgeschieden (IV, Fig. 1; 4d - 4s, Fig. 2), wobei unter niedrigem Druck (1 - 10 ata) gearbeitet wird. Die erhaltenen Dämpfe v_c ($\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, Zusammensetzung:

NH_3	254 kg/h (30,8 %)
CO_2	196 kg/h (23,8 %)
H_2O	375 kg/h (45,4 %)

werden im Niederdruckabsorptionsapparat (V, Fig. 1; 5 Fig. 2) absorbiert und als Lösung r_{bp} dem Mischabsorptionsapparat zugeführt (Pumpt p_3).

In diesem ziffermässigen Beispiel beträgt die Ammoniakrückführung a_r aus dem ersten Destillierabscheider zum Synthesereaktor 930 kg/h NH_3 , während 630 kg/h flüssiger NH_3 als Überschuss in a_e wiedergewonnen werden.

Die fertige Harnstofflösung u_4 (Zusammensetzung:

Harnstoff	1000 kg/h (77 %)
H_2O	300 kg/h (23 %)

wird durch die Pumpe p_4 einer weiteren Verarbeitung zugeführt.

Beispiel 2

Die Ausgangsdämpfe, welche in diesem Fall die folgende Zusammensetzung haben (v_a):

NH_3	1231 kg/h (53,6 %)
CO_2	734 kg/h (31,9 %)
H_2O	332 kg/h (14,5 %)

werden ebenso wie in Beispiel 1 behandelt. Nachstehend die Zusammensetzungen:

m_o :	NH_3	2230 kg/h (48,3 %)
	CO_2	1465 kg/h (31,7 %)
	H_2O	925 kg/h (20 %)
u_1 :	Harnstoff	1000 kg/h (17,3 %)
	NH_3	2825 kg/h (48,8 %)
	CO_2	732 kg/h (12,8 %)
	H_2O	1223 kg/h (21,1 %)
a_r :	NH_3	1160 kg/h
a_e :	NH_3	665 kg/h
u_3 :	Harnstoff	1000 kg/h (36,7 %)
	NH_3	448 kg/h (16,4 %)
	CO_2	348 kg/h (12,8 %)
	H_2O	932 kg/h (34,1 %)
r_{mp} :	NH_3	553 kg/h (45 %)
	CO_2	383 kg/h (31,2 %)
	H_2O	292 kg/h (23,8 %)
v_o :	NH_3	448 kg/h (40,8 %)
	CO_2	348 kg/h (31,8 %)
	H_2O	300 kg/h (27,4 %)

u_4 : Harnstoff 1000 kg/h (61,3 %)
H₂O 632 kg/h (38,7 %).

Es wird betont, dass die Zahlenangaben der Beispiele 1 und 2 keinesfalls einschränkend zu verstehen sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Ammoniakdämpfen, welche Kohlendioxyd und gelegentlich Wasser enthalten, z.B. aus Dämpfen, die aus der Erzeugung von Melamin aus Harnstoff stammen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Ammoniakdämpfe in eine Mischabsorptionsapparatur eingeleitet werden, in der sie zusammen mit wasserhaltigen Ammoniakrestdämpfen, die vom Reaktor der Harnstoffsynthese kommen, absorbiert und mit bezüglich des $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnisses kontrollierter Fördermenge in den Kreislauf rückgeführt werden und die in diesem Mischabsorptionsapparat erhaltene Lösung in den genannten Reaktor gepumpt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenn von Dämpfen ausgegangen wird, welche in Bezug auf die für die Harnstoffsynthese benötigte stöchiometrische Menge einen Ammoniaküberschuss aufweisen, die den Reaktor verlassende Harnstofflösung auf den Druck expandiert wird, bei welchem der bezüglich der Carbamatzusammensetzung überschüssige Ammoniak sich abscheidet und als reines Gas wiedergewonnen wird; darauffolgendes Erhitzen der Harnstofflösung bei mittlerem Druck, vorzugsweise in einem ersten Dampferhitzer oder Austauscher, wobei ein berechneter Anteil des in dieser Lösung enthaltenen Carbamats zersetzt wird und die aus dieser Zersetzung stammenden Ammoniakdämpfe in den Mischabsorptionsapparat rückgeführt werden; und schliesslich Überleitung der so erhaltenen Harnstofflösung, welche noch einen Anteil an nicht reagiert habendem

Carbamat enthält, in einen zweiten Erhitzer, der nahe dem Atmosphärendruck arbeitet, zur vollständigen Zersetzung des Carbamats.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die von der Carbamatzersetzung im genannten zweiten Erhitzer stammenden Ammoniakdämpfe kondensiert und zusammen mit der aus dem genannten Mischabsorptionsapparat kommenden Lösung in den Reaktor rückgeführt werden, vorzugsweise indem sie dabei den besagten Mischabsorptionsapparat durchfliessen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn von Dämpfen ausgegangen wird, welche in Bezug auf die für die Harnstoffsynthese benötigte stöchiometrische Menge weniger Ammoniak enthalten, Ammoniak, entweder in den genannten Mischabsorptionsapparat oder direkt in den Reaktor zugegeben wird, bis wenigstens das für die Harnstoffsynthese erforderliche stöchiometrische Verhältnis erreicht ist.

12 0. 17-03 14 68 207 O.T.: 29.11.1968

Fig. 1

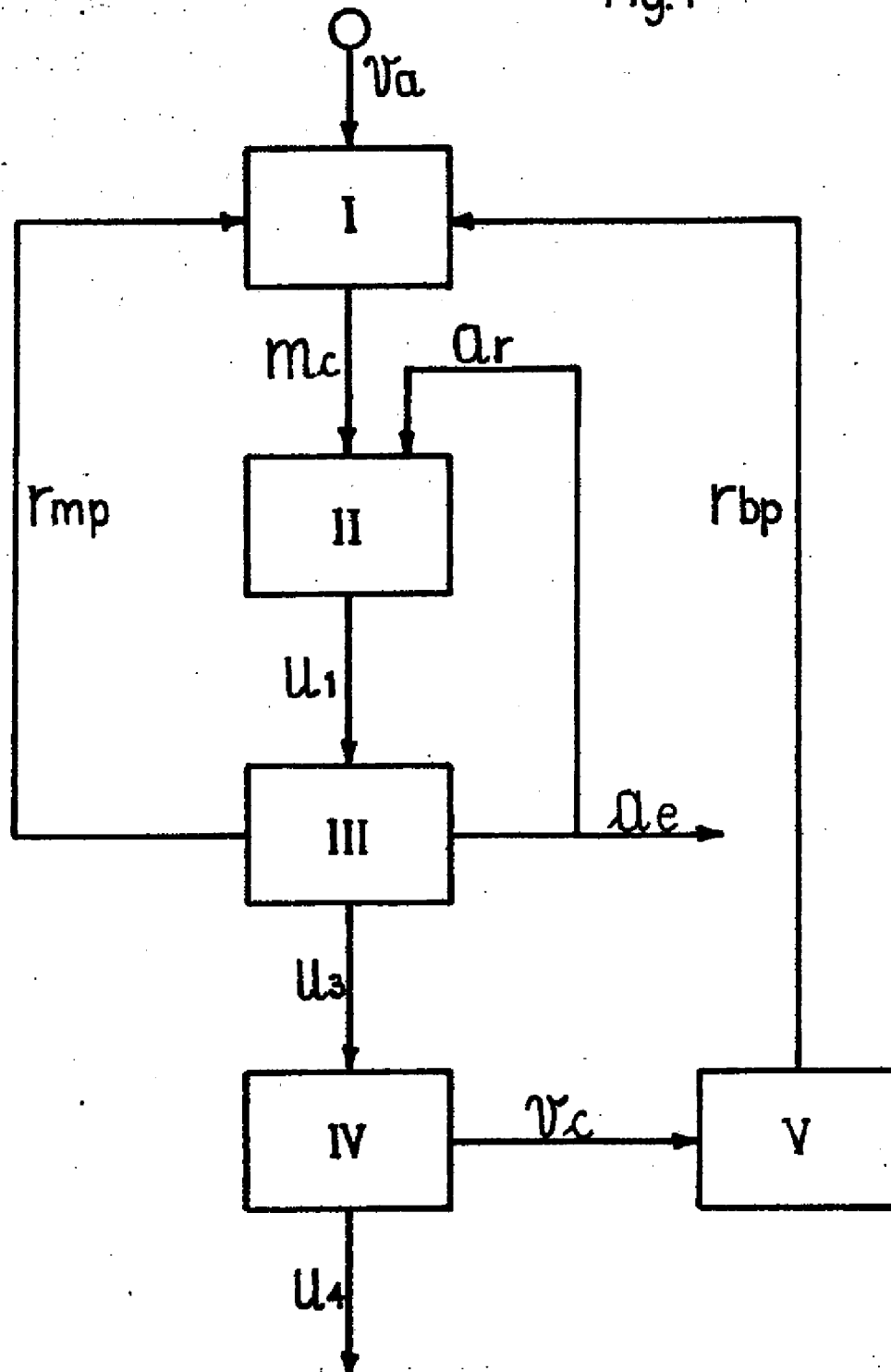


Fig. 2

